

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-328804

(43)Date of publication of application : 17.11.1992

---

(51)Int.Cl. H01F 1/053  
H01F 7/02  
H01F 41/02

---

(21)Application number : 03-124870 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO  
LTD

(22)Date of filing : 26.04.1991 (72)Inventor : TOKUHARA HIROKI

---

## (54) CORROSION-PROOF PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a corrosion-proof Fe-B-R permanent magnet, on which treatment time can be cut down by not only improving the corrosion-proof property of a resist-coated Fe-B-R permanent magnet, but also by thinning off the resin-coated film.

CONSTITUTION: After an Fe-B-R permanent magnet body has been ground, an aging treatment is conducted in a vacuum or inert atmosphere. Besides, by conducting a heat treatment in the atmospheric air or in an oxidizing atmosphere having the concentration of 0.1vol.% or higher,  $\alpha$ -Fe is formed on a tetragon-phased surface layer which is exposed to the surface of the magnetic body, FeO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> are formed on the outside of the aforesaid surface layer,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed on the outermost layer, the grain boundary phase of exposed tetragonal crystal is changed to R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hexagonal), and the surface of the magnet is passivated.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-328804

(43)公開日 平成4年(1992)11月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
7/02	Z	7135-5E		
41/02	G	2117-5E		
		7371-5E	H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-124870	(71)出願人	000183417 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(22)出願日	平成3年(1991)4月26日	(72)発明者	徳原 宏樹 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(74)代理人	弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 耐食性永久磁石及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 樹脂塗装を施したFe-B-R系永久磁石の耐食性を向上させるだけでなく、樹脂塗装被膜の薄膜化を行い処理時間などの削減が可能な耐食性Fe-B-R系永久磁石の提供。

【構成】 Fe-B-R系永久磁石体を研削加工したのち、真空中あるいは不活性雰囲気中で時効処理を行い、さらに、大気中あるいは酸素濃度0.1vol%以上の酸化性雰囲気中で熱処理することにより、磁石体表面に露出する正方晶相の表層に $\alpha$ -Fe、その外側にFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、最外層に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成し、露出する正方晶の粒界相をR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Hexagonal)に変化させて磁石表面を不動態化する。

(2)

特開平 4-328804

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 R10～30原子%、B2～28原子%、Fe65～80原子%を主成分として主相が正方晶相からなり、磁石体表面に露出する正方晶相の表層に $\alpha$ -Fe、その外側にFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、最外層に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成され、露出する正方晶の粒界相はR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hexagonal) 相からなる厚さ1～20 $\mu$ mの表面層を有することを特徴とする耐食性永久磁石。

【請求項 2】 磁石体表面に耐酸化性樹脂層を有することを特徴とする請求項 1 記載の耐食性永久磁石。

【請求項 3】 R10～30原子%、B2～28原子%、Fe65～80原子%を主成分とするFe-B-R系永久磁石の製造方法において、磁石体の研削加工後、真空中あるいは不活性ガス中で時効処理した後、大気中あるいは酸素濃度0.1vol%以上の酸化性雰囲気中で200～350℃にて15分～12時間熱処理することを特徴とする耐食性永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、高磁気特性を有しかつ耐食性にすぐれたFe-B-R系永久磁石に係り、研削加工後に熱処理を施し、磁石表面を水分に対して安定な化合物に変化させ、耐食性を著しく向上させたFe-B-R系永久磁石とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、高性能永久磁石として代表的なFe-B-R系永久磁石 (特開昭 59-46008号) は、三元系正方晶化合物の主相とRリッチ相を有する組織にて高磁石特性を発現し、1Hcが25kOe以上、

(BH)maxが45MGOe以上と従来の高性能希土類コバルト磁石と比較しても、格段に高い高性能を発揮する。また、用途に応じ、選定された種々の磁石特性を発揮するよう、種々組成のFe-B-R系永久磁石が提案されている。

【0003】 しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-R系永久磁石は主成分として、空気中で酸化あるいは水酸化し次第に酸化物あるいは水酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、Fe-B-R系永久磁石を磁気回路に組込んだ場合に磁石表面に生成する酸化物あるいは水酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間の磁性のばらつきを惹起し、また、表面に生成した酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

【0004】 そこで、上記のFe-B-R系永久磁石の耐食性の改善のため、磁石体表面に無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆したり、耐食性樹脂を浸漬法や塗布法にてコーティングしたり、気相成膜法にてAl等の耐食性金属、合金被膜を形成したり、耐食性金属薄片を含む樹脂層を被着形成したり、異種の耐食性被膜を積層形成するなどの耐食性被膜

を設ける技術が提案された。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 無電解めっき法あるいは電解めっき法は、酸性あるいはアルカリ性溶液中で処理する為、磁石表面が腐食され磁気特性の劣化およびばらつきを生じるばかりでなく、めっき被膜にピンホールが存在するため、塩水噴霧テストなどの過酷な試験に対しては十分な耐食性が得られない。

【0006】 一方、耐食性樹脂を浸漬法や塗布法あるいは電着法でコーティングした場合、ピンホールは存在しないが、樹脂被膜の透水率が金属被膜と比較して大きいため十分な耐食性が得られない問題があった。

【0007】 この発明は、Fe-B-R系永久磁石の耐食性の向上を目的とし、特に樹脂塗装を施したFe-B-R系永久磁石の耐食性を向上させるだけでなく、樹脂塗装被膜の薄膜化を行い表面処理時間などの削減が可能な耐食性Fe-B-R系永久磁石の提供を目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明は、R10～30原子%、B2～28原子%、Fe65～80原子%を主成分として主相が正方晶相からなり、磁石体表面に露出する正方晶相の表層に $\alpha$ -Fe、その外側にFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、最外層に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成され、露出する正方晶の粒界相はR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hexagonal) 相からなる厚さ1～20 $\mu$ mの表面層を有することを特徴とする耐食性永久磁石である。

【0009】 また、この発明は、R10～30原子%、B2～28原子%、Fe65～80原子%を主成分とするFe-B-R系永久磁石の製造方法において、磁石体の研削加工後、真空中あるいは不活性ガス中で時効処理した後、大気中あるいは酸素濃度0.1vol%以上の酸化性雰囲気中で200～350℃にて15分～12時間熱処理することを特徴とする耐食性永久磁石の製造方法である。

## 【0010】

【作用】 この発明は、Fe-B-R系永久磁石の耐食性ならびに表面処理後の耐食性を向上させることを目的に種々検討した結果、得られた磁石体を研削加工したのち、真空中あるいは不活性雰囲気中で時効処理を行った後、大気中あるいは酸素濃度0.1vol%以上の酸化性雰囲気中で熱処理することにより、磁石体表面に露出する正方晶相の表層に $\alpha$ -Fe、その外側にFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、最外層に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成され、露出する正方晶の粒界相がR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hexagonal) に変化し磁石表面が不動態化され、磁石体自体の耐食性が向上するだけでなく、耐酸化性樹脂を表面処理した後の耐食性も向上することを発見し、この発明を完成したものである。

【0011】 この発明によるFe-B-R系永久磁石

3

は、主相が正方晶相からなり、熱処理により磁石体表面に露出する正方晶相の表層に $\alpha$ -Fe、その外側にFeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、最外層に $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を形成し、露出する正方晶の粒界相を $\text{R}_2\text{O}_3$  (Hexagonal) 相となしたことを特徴とするが、表面に露出する正方晶の表層に設ける特定の4層及び露出する正方晶の粒界相の総厚みは、耐食性の向上効果を得るために少なくとも1 $\mu\text{m}$ 以上の厚みが必要である。また、 $\alpha$ -Fe、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の厚みは1~10 $\mu\text{m}$ 厚みが好ましく、粒界相に生成させる $\text{R}_2\text{O}_3$  (Hexagonal) 相の厚みは1~20 $\mu\text{m}$ 厚みが好ましい。磁石体表面の表面層の厚みを1~20 $\mu\text{m}$ に限定した理由は、1 $\mu\text{m}$ 未満では耐食性の向上効果が不十分であり、20 $\mu\text{m}$ を越えると表面層の磁性が失われ磁気特性が劣化するためである。

#### 【0012】組成限定理由

Rは、Fe-B-R系永久磁石における必須元素であって、10原子%未満では高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を越えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度 (Br) が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られず、Rは10原子%~30原子%の範囲とする。またRは、Nd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらにLa、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。

【0013】Bは、該系永久磁石における必須元素であって、2原子%未満では、菱面体構造が主相となり高い保磁力 (iHc) は得られず、28原子%を越えるとBリッチな非磁性相が多くなり残留磁束密度 (Br) が低下するため、すぐれた永久磁石が得られず、Bは20 28原子%~28原子%の範囲とする。

【0014】Fe は、該系永久磁石における必須元素であって、65原子%未満では残留磁束密度 (Br) が低下し、80原子%を越えると高い保磁力が得られないので、Fe は65原子%~80原子%の含有とする。さらに、Feの一部をCoで置換したり、特性の改善のため種々の添加元素を含有させることができる。

#### 【0015】製造方法

この発明の特徴である特定組成、組織からなる磁石体表面層の形成方法として、焼結永久磁石の場合、工業的生産には以下の熱処理方法が好ましい。成形体を真空中あるいは不活性雰囲気中にて焼結した後、切断、研削等の加工工程を施した後、真空中あるいは不活性ガス中で時効処理を行い、さらに大気中あるいは少なくとも酸素濃度が0.1vol%以上の酸化性雰囲気中で熱処理する。

【0016】該系永久磁石成形体を450~700℃で15分以上保持する時効処理により、表面に露出する正方晶相の表層に $\alpha$ -Fe、その外側にFeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、最外層に $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が形成され、露出する正方

(3)

4

特開平4-328804

晶の粒界相は $\text{R}_2\text{O}_3$  (Hexagonal) 相に変化するが、該表面層厚みが1 $\mu\text{m}$ 未満と薄く十分な耐食性が得られない。また、時効処理を長時間実施することにより該表面層を1 $\mu\text{m}$ 厚み以上にすることができ、工業生産では長時間の時効処理は実用的ではなく、磁石特性を劣化させるため、450~700℃、15分~5時間の時効処理したのち、後述の酸化性雰囲気中の熱処理を施すことにより、磁石特性を劣化させることなく該表面層厚みを1~20 $\mu\text{m}$ にできる。

【0017】酸化性雰囲気中の熱処理は、大気中あるいは少なくとも酸素濃度が0.1vol%以上の酸化性雰囲気中で行うもので、処理温度が200℃未満では $\alpha$ -Fe、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{R}_2\text{O}_3$  (Hexagonal) 相の厚みを1 $\mu\text{m}$ 以上とするのに長時間を要して効率が悪く、また、処理温度が350℃を越えると酸化が急激に進行し、内部への酸素拡散が増加して磁石特性が劣化するだけでなく、表面層が脆くなり好ましくないため、200~350℃の範囲とする。より好ましい処理温度は250~300℃である。

【0018】酸化性雰囲気中の熱処理時間は、15分未満では $\alpha$ -Fe、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{R}_2\text{O}_3$  (Hexagonal) 相の厚みを1 $\mu\text{m}$ 以上とすることができず、12時間を越えると酸化が進行しすぎて内部への酸素拡散が増加し、磁石特性が劣化するだけでなく、表面層が脆くなり好ましくないため、15分~12時間の範囲とする。より好ましい処理時間は1~8時間である。

【0019】この発明によりFe-B-R磁石の耐食性に著しく向上するが、さらに浸漬法、スプレー法、電着法等により、耐酸化性樹脂を被着させるとな一層耐食性が向上する。この発明において、浸漬法、スプレー法により被着する樹脂としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、弗素樹脂、フラン樹脂、ポリシロキサン樹脂等が好ましく、電着法により被着する樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等が好ましい。

#### 【0020】

##### 【実施例】実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン合金、純度99.7%以上のNd、Dy、Coを使用し、これらを配合後、高周波溶解して casting、14Nd-0.5Dy-7B-3Co-残Fe (at%) なる組成の鋳塊を得た。その後インゴットを粗粉碎、次に微粉碎し、平均粒度3 $\mu\text{m}$ の微粉末を得た。この微粉末を金型に挿入して12kOeの磁界中で配向し、磁界と直角方向に1.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、10cm×5cm×厚み6mm寸法の成形体を得た。

【0021】得られた成形体を1100℃、3時間、Ar雰囲気中の条件で焼結し、冷却後にダイヤモンド砥石で7cm×3.5cm×厚み4mm寸法の磁石体に研削した後、溶剤にて洗浄し乾燥させた後、真空中、530



(4)

特開平4-328804

5

6

℃×2時間の時効処理を施した。その後大気中、250℃×2時間の酸化性雰囲気中熱処理を施してこの発明の永久磁石を作製した。なお、得られた永久磁石表面に露出している正方晶表面に生成された $\alpha$ -Fe、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の厚みは5 $\mu$ mで、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hexagonal) 相の厚みは10 $\mu$ mであった。

【0022】得られた永久磁石体の磁石特性及び磁石体を80℃、相対湿度90%の雰囲気中に100時間放置した後の酸化増量及び磁石特性を測定し表1に示す。また磁石体表面に結露することを防止するため、予め100℃に加温した後、80℃相対湿度90%の雰囲気中に100時間放置したのち、純水中で超音波洗浄を施し、磁石体表面の腐食生成物を除去し、100℃にて乾燥した後の重量減少量及び磁石特性を調べた結果を表2に示す。

#### 【0023】比較例1

この発明による酸化性雰囲気中熱処理を施さない以外は、実施例1と全く同様方法で製造して同一組成の永久磁石体を得た。比較磁石を80℃、相対湿度90%の雰

\* 囲気に100時間放置した後の酸化増量および磁石特性の測定結果を表1に示す、また予め100℃に加温後、80℃、相対湿度90%の雰囲気中に100時間放置したのち、実施例1と同様の手法で測定した重量減少量および磁石特性を表2に示す。

#### 【0024】実施例2

実施例1と全く同様方法にて製造して得られたこの発明の永久磁石体に、スプレー塗装によりエポキシ樹脂を被着させ、焼付けをして20 $\mu$ mの樹脂層を有する磁石体を得た。得られた磁石体を80℃、相対湿度90%の雰囲気中に1000時間放置した後の発錆状況を表3に示す。

#### 【0025】比較例2

酸化性雰囲気中熱処理を施さない以外は、実施例1と全く同様方法にて製造して得られた比較永久磁石体に、実施例2と同様の塗装を施して同様の試験を行い、その発錆状況を調べて表3に示す。

#### 【0026】

#### 【表1】

	耐食性試験前磁石特性			80℃×90%RH×100時間放置後			
	Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	iHc (kOe)	酸化増量 (mg)	磁石特性		
					Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	iHc (kOe)
実施例1	12.9	40.1	14.1	2.1	12.8	39.9	14.0
比較例1	12.9	40.2	14.0	11.8	12.8	38.1	13.5

#### 【0027】

#### 30 【表2】

	耐食性試験前磁石特性			80℃×90%RH×100時間放置後			
	Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	iHc (kOe)	重量減少量 (mg)	磁石特性		
					Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	iHc (kOe)
実施例1	12.9	40.1	14.1	0.39	12.8	40.0	13.9
比較例1	12.9	40.2	14.0	1.48	12.5	38.3	13.2

#### 【0028】

#### 【表3】

	発錆状況(試験片10個当たり)	
実施例2	樹脂被膜のフクレ	無
	磁石体腐食による被膜崩壊	無
比較例2	樹脂被膜のフクレ	6ヶ発生
	磁石体腐食による被膜崩壊	2ヶ発生

#### 【0029】

【発明の効果】この発明は、Fe-B-R系永久磁石体を研削加工したのち、真空中あるいは不活性雰囲気中で時効処理を行い、さらに、大気中あるいは酸素濃度0.1vol%以上の酸化性雰囲気中で熱処理することにより、磁石体表面に露出する正方晶相の表層に $\alpha$ -Fe、その外側にFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、最外層に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成され、露出する正方晶の粒界相がR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hexagonal) に変化し磁石表面が不動態化され、実施例に明らかのように、磁石体自体の耐食性が著しく向上する

(5)

特開平4-328804

7

だけでなく、耐酸化性樹脂を表面処理した後の耐食性も向上する。さらに、Fe-B-R系永久磁石自体の耐食性を向上させることができたため、樹脂塗装被膜の厚み

8

を薄くでき、塗装処理時間の短縮及び表面処理コストの低減ができる。